

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-092914

(43)Date of publication of application : 03.04.1990

(51)Int.Cl.

C08G 18/65
C08J 5/00
// C08L 75/04

(21)Application number : 63-244341

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 30.09.1988

(72)Inventor : HAYASHI SHUNICHI

(54) MOLDED ARTICLE OF SHAPE MEMORIZING POLYURETHANE ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title thermoplastic molded article showing rubber elasticity at \geq glass transition temperature of about room temperature, capable of being molded by melt molding such as injection molding by polymerizing a bifunctional diisocyanate with a bifunctional polyol and a bifunctional chain extender in a specific ratio.

CONSTITUTION: (A) A bifunctional diisocyanate (e.g., 2,4-toluene diisocyanate) is copolymerized with (B) a bifunctional polyol (e.g., polypropylene glycol) and (C) a bifunctional chain extender containing active hydrogen (e.g. ethylene glycol) the molar ratio of the component A:B:C of (2-1):1:(1-0.1) by prepolymer method to give the aimed molded article containing equal amounts of [NCO] and [OH] at the ends, $-50-60^{\circ}$ C glass transition temperature and 3-50% crystallinity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2502132号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 5 月29日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 3 月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/65			C 0 8 G 18/65	
C 0 8 J 5/00			C 0 8 J 5/00	

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-244341
(22) 出願日 昭和63年(1988) 9 月30日
(65) 公開番号 特開平2-92914
(43) 公開日 平成 2 年(1990) 4 月 3 日

審判番号 平5-22642

(73) 特許権者 999999999
三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 1 号
(72) 発明者 林 俊一
愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道 1 番
地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外 2 名)

合議体
審判長 鳴井 義夫
審判官 近藤 兼敏
審判官 沼辺 征一郎

(56) 参考文献 特開 昭61-293214 (J P, A)
特開 昭46-4999 (J P, A)
特開 昭56-127616 (J P, A)
特開 昭58-79007 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子量が160～310の範囲にある 2 官能のジイソシアネート、分子量が400～2000の範囲にある 2 官能のポリオール及び分子量が60～400の範囲にあり活性水素基を含む 2 官能の鎖延長剤を原料とし、モル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝2.00～1.10：1.00：1.00～0.10と配合してプレポリマー法により重合したポリウレタンエラストマーで、合成直後のポリマーの末端には [NCO] と [OH] をほぼ等量含有し、-50～60℃の範囲のガラス転移点及び 3～50重量%の結晶化度を有し、かつ、ガラス転移点より10℃低い温度における弾性率に対する10℃高い温度における引張弾性率の比の値が50～250であることを特徴とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、熱可塑性を有する形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体に関する。

(従来の技術)

一般に、ポリウレタンエラストマーは、極低温にガラス転移点を設定して、低温時においても通常の天然ゴムや合成ゴムのような低弾性率を有するものか、約100～110℃という極高温にガラス転移点を設定して、高温時においても高弾性率、耐摩耗性等の特性を生かした人工木材、等に利用されてきた。

本発明者等は、先に形状記憶ポリウレタンエラストマーを提案した(特開昭61-293214号公報)。形状記憶ポリマー成形体とは、成形温度未満の温度で変形を与え、そのままガラス転移点以下まで冷却して変形を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱し

3

4

て、再び元の形状に復帰させるもので、温度操作により変形形状と元の成形形状を使い分けるとのことができるポリマー成形体である。上記の形状記憶ポリウレタンエラストマーとしては、イソフォロン系イソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤としてトリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクトを配合したもの、及び、2,4-トリレンジイソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを配合したものの、2種のポリウレタンエラストマーが記載されている。これらのポリウレタンエラストマーは、ガラス転移点以上でゴム弾性を発現させるために、いずれも末端に余剰の[NCO]を多量に保有させ、前者の配合においては更に3官能の鎖延長剤を用いることにより、積極的に分子間を架橋させている。

(発明が解決しようとする課題)

上記のポリウレタンエラストマーは、このように分子間架橋が進んでいるために熱硬化性ポリマーとなり、その加工性の自由度が極めて小さくなる。具体的には、射出成形、押出成形、吹き込み成形等の成形法を適用することが、極めて困難であった。

本発明は、熱可塑性を有し、室温前後のガラス転移点以上でゴム弾性を保持し、射出成形、押出成形等の熔融成形を可能とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、分子量が160~310の範囲にある2官能のジイソシアネート、分子量が400~2000の範囲にある2官能のポリオール及び分子量が60~400の範囲にあり活性水素基を含む2官能の鎖延長剤を原料とし、モル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤=2.00~1.10:1.00:1.00~0.10と配合してプレポリマー法により重合したポリウレタンエラストマーで、合成直後のポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、-50~60℃の範囲のガラス転移点及び3~50重量%の結晶化度を有し、かつ、ガラス転移点より10℃低い温度における弾性率に対する10℃高い温度における引張弾性率の比の値が50~250であることを特徴とする形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体である。

(作用)

従来の形状記憶ポリウレタンエラストマー成形体が、ガラス転移点以上でゴム弾性を発現するために、ポリマーの末端に余剰の[NCO]を多量に保有させ、末端[NCO]とウレタン結合部とを反応させて分子間架橋を積極的に進行させ、剛直なアロファネート結合を形成するのに対して、本発明では、2官能のイソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤を用い、一定の原料配合を行い、特に、ポリマーの末端に余剰の[NCO]を保有させず、また、所定の結晶化度を付与することにより、室温前後でガラス転移点を有し、該ガラス転移点前後で一定の弾性率比を示し、かつ、熱可塑性の鎖状ポリマーである形状

記憶ポリウレタンエラストマーを得ることができるのである。かかるポリウレタンエラストマーは、分子間架橋を抑制する代わりに部分結晶を保持することにより、鎖状高分子で熱可塑性ポリマーではあるが、ガラス転移点以上でゴム弾性を保持し、かつ、ガラス転移点前後で成形体を変形形状と成形形状の間を移行させることのできる形状記憶性を有するものである。このように、熱可塑性を有するこのポリウレタンエラストマーは、射出成形、押出成形等の熔融成形が可能となり、種々の形状の製品を容易に形成することができるようになった。

ここで、結晶化度は3~50重量%の範囲にあることが好ましい。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなり、ガラス転移点前後±10℃での弾性率の比が小さくなる。

本発明で使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2,4-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変成の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式で $\text{OH}-\text{R}'-\text{OH}$ と表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに2官能のカルボン酸若しくは環状エテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキシド(プロピレンオキシド付加物をいう)等を挙げることができる。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で $\text{OH}-\text{R}''-\text{OH}$ と表記することができ、R''には $(\text{CH}_2)_n$ 基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキシド(エチレンオキシド付加物をいう)、ビスフェノール-A+プロピレンオキシド等を挙げることができる。

(実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤を下表の配合で添加して、形状記憶性を有するポリウレタンエラストマーを得た。

このポリウレタンエラストマーの基本的物性は下表の通りである。

第 1 表

			分子量	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
原料 およびモ ル配 合比	ジイ ソシア ネート	2,4-トルエンジイソシア ネート	174	1.5			1.5						
		4,4'-ジフェニルメタンジ イソシアネート	250					1.5			1.5	1.5	1.5
		4,4'-ジフェニルメタンジ イソシアネート(カルボイ ミド変性)	290						1.5				
		同上	303		1.5	1.5							
		ヘキサメチレンジイソシア ネート	168							1.5			
	ポリ オール	ポリプロピレングリコール	400										
		同上	700			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		同上	1000		0.88								
		1,4-ブタングリコールア ジベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコ ール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
		ビスフェノール-A+プロ ピレンオキサイド	800	1.0									
	鎖延 長剤	エチレングリコール	62								0.51		
		1,4-ブタングリコール	90	0.51								0.51	
		ビス(2-ヒドロキシエチ ル)ヒドロキノン	198										
		ビスフェノール-A+エチ レンオキサイド	327										
		同上	360		0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51			
		ビスフェノール-A+プロ ピレンオキサイド	360										0.51
物性測定値	Tg (°C)			24	-10	15	-11	-14	16	-45	9	6	12
	E/E'			170	73	69	23	129	133	20	117	128	97
	結晶化度 (wt%)				20	20	30			25			

			分子量	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174										
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400										
		同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0				
		同上	1000							1.0			
		1,4-ブタングリコールアジペート	600								1.0		
		同上	1000									1.0	
		同上	2000										1.0
		ポリテトラメチレングリコール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600			1.0							
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	800										
	鎖延長剤	エチレングリコール	62										
		1,4-ブタングリコール	90										
		ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン	198		0.51								
		ビスフェノール-A+エチレンオキシド	327	0.51			0.21	0.81	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
		同上	360										
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	360										
物性測定値	Tg (°C)			16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45
	E/E'			111	49	12	105	53	37	81	100	29	30
	結晶化度 (wt%)				20	30		20	25			25	25

			分子量	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174							1.5	1.4	1.3	1.2
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.35	1.35	1.35	1.5	1.5	1.35				
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400						1.0				
		同上	700				1.0	1.0					
		同上	1000										
		1,4-ブタングリコールアジベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコール	650	1.0									
		同上	850		1.0								
		同上	1000			1.0							
		ポリエチレングリコール	600										
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	800							1.0	1.0	1.0	1.0
	鎖延長剤	エチレングリコール	62										
		1,4-ブタングリコール	90										
		ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン	198							0.51	0.41	0.31	0.21
		ビスフェノール-A+エチレンオキシド	327	0.36	0.36	0.36	0.43	0.35	0.36				
		同上	360										
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	360										
物性測定値	Tg (°C)			-18	-30	-38	5	8	23	26	21	19	19
	E/E'			33	18	40	33	100	126	140	125	108	101
	結晶化度 (wt%)			25	25		25	15	15	10	15	15	15

			分子量	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
原料およびモル配合比	ジイソシアネート	2,4-トルエンジイソシアネート	174			1.5							
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	250	1.59	1.68		1.3	1.7	1.59	1.68	1.5	1.5	1.81
		4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性)	290										
		同上	303										
		ヘキサメチレンジイソシアネート	168										
	ポリオール	ポリプロピレングリコール	400										
		同上	700	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0			
		同上	1000										
		1,4-ブタングリコールアジベート	600										
		同上	1000										
		同上	2000										
		ポリテトラメチレングリコール	650										
		同上	850										
		同上	1000										
		ポリエチレングリコール	600										
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	800			1.0					1.0	1.0	1.0
	鎖延長剤	エチレングリコール	62				0.31	0.71	0.51	0.51			
		1,4-ブタングリコール	90								0.51		
		ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン	198			0.51						0.51	0.81
		ビスフェノール-A+エチレンオキシド	327										
		同上	360	0.51	0.51								
		ビスフェノール-A+プロピレンオキシド	360										
物性測定値	Tg (°C)			10	11	22	2	15	11	12	35	40	48
	E/E'			126	126	107	83	122	100	135	124	138	152
	結晶化度 (wt%)			15	20	15	20	15	15	10	10	5	5

表中のTgはガラス転移点(°C)を、E/E'は(ガラス転移点より10°C低い温度における引張弾性率)/(ガラス転移点より10°C高い温度における引張弾性率)を示す。また、結晶化度(重量%)はX線回折法により測定した。

次に、バラの花を上表の例39(ガラス転移点=40°C)のポリウレタンエラストマーを用い、花びらの一枚を長さ3cm、幅1.5cmで厚さ3mmの大きさで開いた状態で茎に取り付けた。次いで、ドライヤーで約50°Cに加熱し、花

びらを湾曲させて蕾の状態に保ちながら室温に戻すと、そのまま固定された。この蕾に対してドライヤーで約50°Cの熱風を送ると、約10秒で元の開いた状態に戻った。(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、形状記憶機能を有するとともに、ガラス転移点以上でゴム弾性を示し、かつ、室温付近にガラス転移点を有する熱可塑性の形状記憶ポリウレタンエラストマーを得ることができ、このポリウレタンエラストマーを用いた成形体は、

射出成形、押出成形、吹き込み成形等の溶融成形が可能
となり、成形体の形状に制約されることなく自由に製作

することができるようになった。